PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08G 77/48, C08L 83/14 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/42092**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Juli 2000 (20.07.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10318

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 60 361.4 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D–82229 Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BISSINGER, Peter [DE/DE]; Liftenweg 1, D–82297 Steindorf (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D–82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D–82211 Herrsching (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Bergstrasse 30, D–86911 Diessen–Obermühlhausen (DE). ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, D–82346 Frieding (DE).

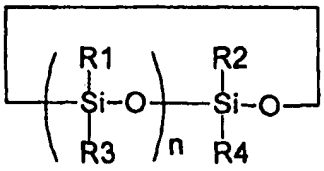
(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D–81628 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: CYCLOSILOXANE–BASED CROSS–LINKABLE MONOMERS, PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF IN POLYMERISABLE MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERNETZBARE MONOMERE AUF CYCLOSILOXANBASIS, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG IN POLYMERISIERBAREN MASSEN



(1)

(57) Abstract

The invention relates to cyclic sol–gel–condensable siloxanes of general formula (1), wherein R^1, R^2 mean alkyl with 1 to 10, preferably 1 to 5 C–atoms, alkenyl with 1 to 10, preferably 1 to 5 C–atoms, fluoroalkyl 1 to 10, preferably 1 to 5 C–atoms, cycloalkyl with 3 to 12, preferably 5 to 12 C–atoms, aryl with 6 to 18, preferably 6 to 12 C–atoms; R^3 means H, R^5–Z, R^4 means R^6–(A–R^6)$_c$–$SiX_aR^7{}_b$; R^5, R^6 mean alkylene, linear or branched, with 1 to 10, preferably 2 to 6 C–atoms, alkenylene linear or branched, with 1 to 10, preferably 2 to 6 C–atoms, cycloalkene with 3 to 12, preferably 5 to 8 C–atoms, cycloalkenylene with 3 to 12, preferably 5 to 8 C–atoms, alkarylene with 6 to 18, preferably 6 to 12 C–atoms with up to 3 hetero atoms from the following group: O, N, S; R^7 means alkyl with 1 to 10, preferably 1 to 5 C–atoms, alkenyl with 1 to 10, preferably 1 to 5 C–atoms, aryl with 6 to 18, preferably 6 to 12 C–atoms, alkylaryl with 6 to 24, preferably 6 to 18 C–atoms, arylalkyl with 6 to 24, preferably 6 to 18 C–atoms; Z means a straight–chained, branched or cyclic organic radical with at least one C=C double bond or at least one epoxide function and at least 4 to 50 carbon atoms and up to 10 hetero atoms from the following group: O, N and S; Z preferably being OC(O)CH=CH_2, OC(O)C(Me)=CH_2, vinylcyclopropyl, norbonenyl, oxetanyl, 3,4–epoxycyclohexyl and alkenyl, linear or branched, with 1 to 20, preferably 2 to 6 C–atoms; A means O, S, NHC(O)O, NHC(O)NR^8, OC(O)NH, OC(O), C(O)O; X means H, halogen, hydroxy, acyloxy, alkylcarbonyl, $NR^8{}_2$, alkoxy, alkoxycarbonyl, the acyl, alkyl and alkoxy radicals having 1 to 10, preferably 1 to 6 C–atoms; R^8 means H, alkyl with 1 to 10, preferably 1 to 7 C–atoms, aryl with 6 to 18, preferably 6 to 12 C–atoms; n means 2 to 16, preferably 2 to 10; a means 1, 2 or 3; b means 0, 1 or 2, on the condition that a+b=3; and c means 0 or 1. The invention also relates to dental materials containing said siloxanes of formula (1) and optionally, siloxanes of formula (1) which have been co–condensed with other compounds.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft cyclische Sol–Gel–kondensierbare Siloxane der allgemeinen Formel (1), in welcher bedeuten: R^1, R^2: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C–Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C–Atomen, Fluoralkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C–Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 12 C–Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C–Atomen; R^3: H, R^5–Z; R^4: R^6–(A–R^6)$_c$–$SiX_aR^7_b$; R^5, R^6: Alkylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C–Atomen, Alkenylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C–Atomen, Cycloalkylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C–Atomen, Cycloalkenylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C–Atomen, Alkarylen mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C–Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, N, S, R^7: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C–Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C–Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C–Atomen, Alkylaryl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C–Atomen, Arylalkyl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C–Atomen; Z: ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer organischer Rest mit mindestens einer C=C–Doppelbindung oder mindestens einer Epoxid–Funktion und mindestens 4 bis 50 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, wobei Z vorzugsweise OC(O)CH=CH_2, OC(O)C(Me)=CH_2, Vinylcyclopropyl, Norbornenyl, Oxetanyl, 3,4–Epoxycyclohexyl und Alkenyl linear oder verzweigt mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 C–Atomen ist; A: O, S, NHC(O)O, NHC(O)NR^8, OC(O)NH, OC(O), C(O)O; X: H, Halogen, Hydroxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, NR^8_2, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, wobei die Acyl–, Alkyl– und Alkoxyreste 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C–Atome aufweisen; R^8: H, Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 C–Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C–Atomen; n: 2 bis 16, bevorzugt 2 bis 10; a: 1, 2 oder 3; b: 0, 1 oder 2, mit der Maßgabe, daß a + b = 3; und c: 0 oder 1, sowie diese und gegebenenfalls mit anderen Verbindungen co–kondensierte Siloxane der Formel (1) enthaltende Dentalmassen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Vernetzbare Monomere auf Cyclosiloxanbasis, deren Herstellung und deren Verwendung in polymerisierbaren Massen

Die Erfindung betrifft vernetzbare Monomere auf Cyclosiloxanbasis, deren Herstellung und deren Verwendung in polymerisierbaren Massen. Insbesondere betrifft die Erfindung Sol-Gel-kondensierbare Cyclosiloxan(meth)acrylate sowie harzartige Zusammensetzungen, erhältlich durch hydrolytische Kondensation eines oder mehrerer hydrolysierbarer und kondensierbarer Cyclosiloxan(meth)acrylate.

Stand der Technik

Nicht-cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane sowie Polykondensate auf der Basis hydrolytisch kondensierbarer Siloxane für den Einsatz im Lackbereich sind bereits aus der EP-0 450 624-A2 bekannt. Durch die Struktur dieser Verbindungen bedingt, eignen sich diese besonders zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtungsmassen.

Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit organischen Gruppen modifiziert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung sind bereits in großer Zahl bekannt (DE-A-38 35 968, DE-A-40 11 045). Derartige Kondensate finden für die verschiedensten Zwecke Verwendung, beispielsweise als Formmassen, Lacke und Überzüge.

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse besteht ein ständiges Bedürfnis nach Modifizierung der bereits bekannten Verbindungen, um neue Anwendungsgebiete zu erschließen und um deren Eigenschaften für bestimmte Zwecke zu optimieren.

Im Dentalbereich besteht besonders die Anforderung nach schrumpfarmen, durch radikalische Polymerisation aushärtbaren Massen mit guten physikalischen Parametern, wie Biege- und Druckfestigkeit und Härte. Ein ständiger Bedarf besteht auch nach Mischungen, die eine toxikologisch unbedenkliche Menge an Restmonomeren, also solchen Monomeren, die nicht im polymerisierten Netzwerk eingebunden sind, besitzen.

Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Klasse von Monomeren zur Verfügung zu stellen, die sich besonders für den Einsatz im dentalen Gebiet eignen. Ebenso soll es möglich sein, aus diesen Monomeren harzartige Zusammensetzungen, die - gegebenfalls in Anwesenheit von Initatoren - photochemisch, thermisch oder chemisch aushärtbar sind, herzustellen.

Lösung

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch cyclische Siloxane, die Sol-Gel-kondensierbare Gruppen und gleichzeitig radikalisch polymerisierbare Gruppen besitzen und somit eine Einbindung in ein dreidimensionales Netzwerk aus Füllstoffen, die gegebenenfalls oberflächenbehandelt sind, und aus gegebenenfalls weiteren reaktiven Monomeren ermöglichen.

Ungewöhnlich und überraschend zugleich ist der Sachverhalt, daß trotz allgemein niedriger Viskosität der als Ausgangssubstanzen verwendeten Siloxane, Massen mit hohen Druck- und Biegefestigkeiten erhalten werden können.

Die Verwendung von cyclisch-anorganischen, im Gegensatz zu linearen oder verzweigten organischen Verbindungen ist unter anderem vorteilhaft, da diese ein relativ wenig kompressibles, chemisch stabiles Netzwerk ergeben. Die Substituenten an der zentralen Ringstruktur sind gleichmäßig in die Raumrichtungen orientiert, was zu einem äußerst homogenen Netzwerk führt. Bruchstellen können dadurch vermieden werden.

Besonders interessante Eigenschaften lassen sich durch Cokondensate der erfindungsgemäßen Monomere auf Cyclosiloxanbasis mit organischen Monomeren, die beispielsweise in der EP-0 450 624-A2 beschrieben sind, erhalten. Insbesondere läßt sich der Vernetzungsgrad des ausgehärteten, radikalisch polymerisierten Werkstoffes erhöhen.

Solche Co-Kondensate lassen sich als Co- und Terpolymere von Hydrolysaten (führt zu randomisierten Co- und Terpolymeren) oder Vorkondensate (führt zu Block-Co- und –Ter-polymeren) von Vertretern der Formeln (1) mit (2) sowie (7), (8) oder (9) auffassen. Hierin sind beide Möglichkeiten gemeint. Diese Co- und Terkondensate gehorchen der später angeführten allgemeinen Formel (1a).

Definitionen

Unter den Begriffen Alkyl bzw. Alkylrest, Alkenyl bzw. Alkenylrest und Aryl bzw. Arylrest sind nachfolgend die im Rahmen dieser Erfindung zu verstehenden Definitionen angegeben.

Für Alkyl sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen denkbar.
Besonders bevorzugte Alkylreste im allgemeinen sind geradkettige oder verzweigte oder cyclische Reste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl, Octadecyl.

Als Alkenylreste sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen denkbar.
Bevorzugte Alkenylreste sind geradkettige oder verzweigte oder cyclische Reste, wie Vinyl, Allyl, und 2-Butenyl.

Als Arylreste sind solche mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen zu verstehen. Bevorzugte Definitionen für Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

Im Laufe der Erfindung erwähnte Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen-, Arylen- und Alkylenarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab.
Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, sek- und tert-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Tolyl.

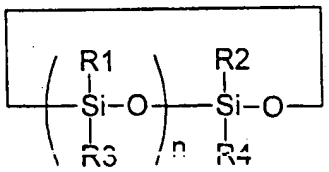
Alle genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, beispielsweise Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy,

Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Nitro, Epoxy, SO_3H oder PO_3H_2.

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäßen cyclischen Sol-Gel-kondensierbaren Siloxane besitzen die allgemeine Formel (1):



(1)

in der die Variablen wie folgt definiert sind:

R^1, R^2: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Fluoralkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen,

R^3: H, R^5-Z,

R^4: R^6-(A-R^6)$_c$-$SiX_aR^7_b$,

R^5, R^6: Alkylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Alkenylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Cycloalkylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Cycloalkenylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Alkarylen mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, N, S,

R^7: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, Alkylaryl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen, Arylalkyl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen,

Z: ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung oder mindestens einer Epoxid-Funktion und mindestens 4 bis 50 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, wobei Z vorzugsweise $OC(O)CH=CH_2$, $OC(O)C(Me)=CH_2$, Vinylcyclopropyl, Norbornenyl, Oxetanyl, 3,4-Epoxycyclohexyl und Alkenyl linear oder verzweigt mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen ist,

A : O, S, NHC(O)O, $NHC(O)NR^8$, OC(O)NH, OC(O), C(O)O,

X: H, Halogen, Hydroxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, NR^8_2, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, wobei die Acyl-, Alkyl- und Alkoxyreste 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome aufweisen,

R^8: H, Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen,

n: 2 bis 16, bevorzugt 2 bis 10,

a: 1, 2 oder 3,

b: 0, 1 oder 2,

mit der Maßgabe, daß a + b = 3, und

c: 0 oder 1.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind harzartige Zusammensetzungen, die gegebenenfalls in Anwesenheit von Initiatoren photochemisch, thermisch oder chemisch härtbar sind, auf der Basis von polymerisierbaren Polysiloxanen. Solche Polysiloxane sind erhältlich durch Sol-Gel-Kondensation von

A1. Monomeren gemäß Formel (1) bzw. Präkondensaten der oben genannten Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane gemäß Formel (1) zu 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

A2. und gegebenenfalls organischen Sol-Gel-kondensierbaren Monomeren zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

A3. und/oder gegebenenfalls einer oder mehrerer Sol-Gel-kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Aktiniden zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

wobei die Summe der Mengen aus A2 und A3 40 Mol-% nicht überschreiten darf und die Mengen von A1, A2 und A3 sich zu 100 Mol-% ergänzen müssen,

gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren und/oder Lösungsmitteln, durch die Einwirkung von Wasser bzw. Feuchtigkeit in Mengen von 1 bis 100, bevorzugt 5 bis 100 Molprozent, bezogen auf die monomeren Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane nach Formel (1).

Die entstehenden Harze sind die bereits eingangs erwähnten Co- und Terpolymere der allgemeinen Formel (1a):

$$(A1)_{a1}(A2)_{a2}(A3)_{a3} \qquad (1a)$$

worin bedeuten:

a1 = 60 bis 100 Mol-%,

a2 = 0 bis 40 Mol-%,

a3 = 0 bis 40 Mol-%,

mit der Maßgabe, daß die Summe aus a2 und a3 40 Mol-% nicht überschreiten darf.

Eine hierfür gegebene Voraussetzung für das Vorliegen von Co- bzw. Terpolymeren ist, daß die Komponenten A1, A2 bzw. A3 kovalent miteinander verbunden sind, was erfindungsgemäß durch zumindest teilweise Cokondensation der Hydrolysate bzw. Vorkondensate erreicht wird.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung sind ferner Harze, die durch partielle oder vollständige Hydrolyse der Gruppen X von Vertretern der allgemeinen Formel (1) und anschließender partieller oder vollständiger Kondensation unter fakultativer partieller oder vollständiger Absättigung der verbliebenen Si-OH-Gruppen mit $R^9R^{10}R^{11}Si$-Gruppen entstehen, wobei R^9, R^{10} und R^{11} gleiche oder verschiedene Alk(en)ylgruppen mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen bedeuten.

Ebenso sind Cokondensate der partiell oder vollständig hydrolysierten Vertreter der allgemeinen Formel (1) mit Vertretern der Formelklasse A3, beispielsweise Si-, Ti- oder Zr-Alkoxide und/oder substituierte Monoalkyltrialkoxysilane, Gegenstand der Erfindung. Spezielle Beispiele hierfür folgen später.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung von Cokondensaten der erfindungsgemäßen Sol-Gel-kondensierbaren Monomere gemäß Formel (1) mit Monomeren der Klasse A2, insbesondere mit Monomeren der nachfolgenden Formel (2):

$$\{Y_eR_fSi[R'(B)_g]_{(4-e-f)}\}_xC \qquad (2)$$

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

Y: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder -NR"$_2$;

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen:

R": Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

B: O, S, PR", POR", NHC(O)O oder NHC(O)NR";

C: geradkettiger oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer organischer Rest, der mindestens eine C=C-Doppelbindung aufweist, aus 3 bis 70, bevorzugt 3 bis 50 Kohlenstoffatomen besteht und 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 10 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S aufweist; bevorzugt sind Acryloyl, Methacryloyl, Acryloxy-eth-2-yl, Methacryloxy-eth-2-yl, 5-Acryloyl-3-oxa-hept-1-yl, 6-Methacryloyl-3-oxa-hept-1-yl, Pentaerythrit-triacrylat-prop3-ylether, Pentaerythrit-trimethacrylat-prop3-ylether, Di-Pentaerythrit-pentaacrylat-prop-3-ylether, Di-Pentaerythrit-pentamethacrylat-prop-3-ylether, Trimethylolethan-diacrylat-prop-3-ylether, Trimethylolethan-dimethacrylat-prop-3-ylether, 1,2-Propandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,2-Propandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,3-Propandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,3-Propandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,3-Butandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,3-Butandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,4-Butendiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,4-Butendiol-methacrylat-

prop-3-ylether, 1,4-Butindiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,4-Butindiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,5-Pentandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,5-Pentandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,6-Hexandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,6-Hexandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,8-Octandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,8-Octandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,9-Nonandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,9-Nonandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,10-Decandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,10-Decandiol-methacrylat-prop-3-ylether, 1,12-Dodecandiol-acrylat-prop-3-ylether, 1,12-Dodecandiol-methacrylat-prop-3-ylether, Glycerin-diacrylat-prop-3-ylether, Glycerin-dimethacrylat-prop-3-ylether, 1,2,4-Butantriol-diacrylat-prop-3-ylether, 1,2,4-Butantriol-dimethacrylat-prop-3-ylether, 1,2,6-Hexantriol-diacrylat-prop-3-ylether, 1,2,6-Hexantriol-dimethacrylat-prop-3-ylether, Diglycerin-triacrylat-prop-3-ylether, Diglycerin-trimethacrylat-prop-3-ylether, Erythrit-triacrylat-prop-3-ylether, Erythrit-trimethacrylat-prop-3-ylether, Mannit-pentaacrylat-prop-3-ylether, Mannit-pentamethacrylat-prop-3-ylether, Sorbit-pentaacrylat-prop-3-ylether, Sorbit-pentamethacrylat-prop-3-ylether, Inosit-pentaacrylat-prop-3-ylether, Inosit-pentamethacrylat-prop-3-ylether, 2,4,-Diacryloyl-3,5-triazin-6-(prop-3-yl), 2,4,-Dimethacryloyl-3,5-triazin-6-(prop-3-yl), (4-Acryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-sulfon, (4-Methacryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-sulfon, (4-Acryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-keton, (4-Methacryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl) phenyl)-keton, (4-Acryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-methan, (4-Methacryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-methan, 1(4-Acryloxyphenyl)-1-(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, 1(4-Methacryloxyphenyl)-1-(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, 2(4-Acryloxyphenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-propan, 2(4-Methacryloxy-phenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-propan, 2(4-Acryloxyphenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-perfluorpropan, 2(4-Methacryloxyphenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-perfluor-propan, 2(4-Acryloxy-3,5-dibromphenyl)-2(4-(prop-3-yl)-3,5-dibrom-phenyl)-propan, 2(4-Methacryloxy-3,5-dibromphenyl)-2(4-(prop-3-yl)-3,5-dibrom-phenyl)-propan, 3(4-Acryloxyphenyl)-3(4-(prop-3-yl)phenyl)-pentan, 3(4-Methacryloxy-phenyl)-3(4-(prop-3-yl)phenyl)-pentan, 4(4-Acryloxyphenyl)-4(4-(prop-3-yl) phenyl)-heptan, 4(4-Methacryloxyphenyl)-4(4-(prop-3-yl)phenyl)-heptan, 1(4-Acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-cyclopentan, 1(4-Methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-cyclopentan, 1(4-Acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phen-

yl)-cyclohexan, 1(4-Methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-cyclohexan, 1(4-Acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1(4-Methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(4-acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, 1,1-Bis(4-methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, Acryloxy-(prop-3-yl)-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]-decan, Methacryloxy-(prop-3-yl)-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan;

e: 1, 2 oder 3;

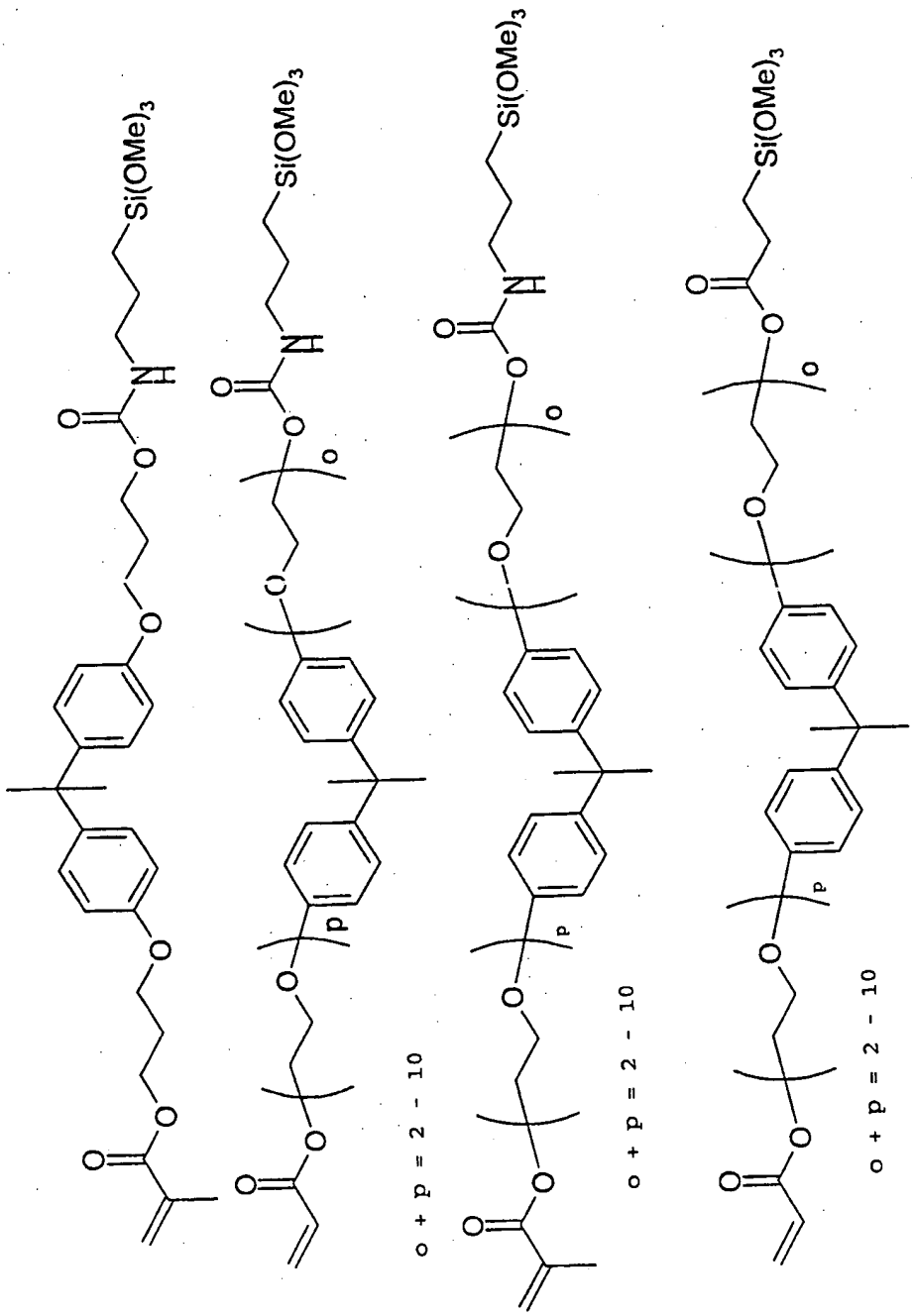
f: 0, 1 oder 2;

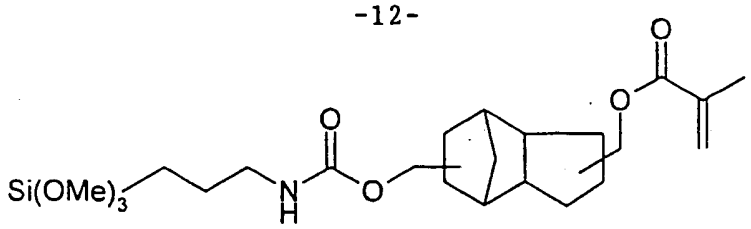
g: 0 oder 1;

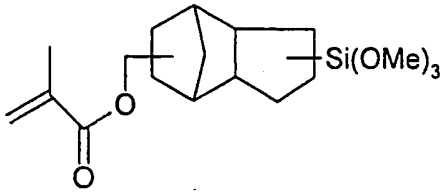
x: eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C ist, wenn g = 1 und B für NHC(O)O oder NHC(O)NR" steht.

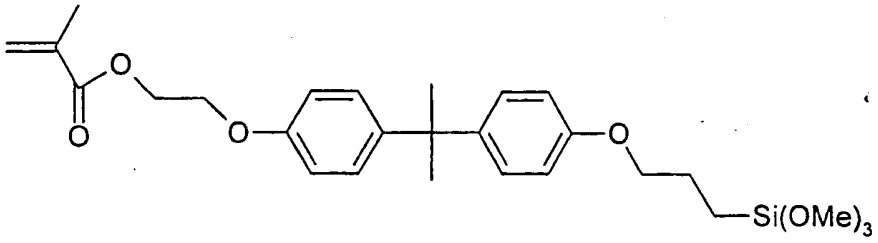
Desweiteren ist die Verwendung der Harze und/oder der nicht-kondensierten Verbindungen, insbesondere in dentalen Massen, Gegenstand der Erfindung.

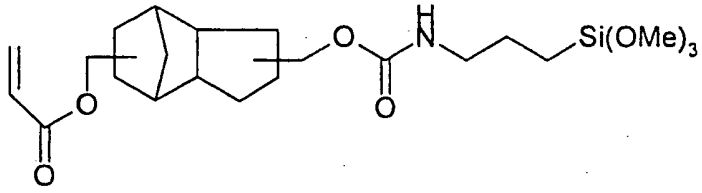
Nachfolgende Monomere sind dabei bevorzugt:

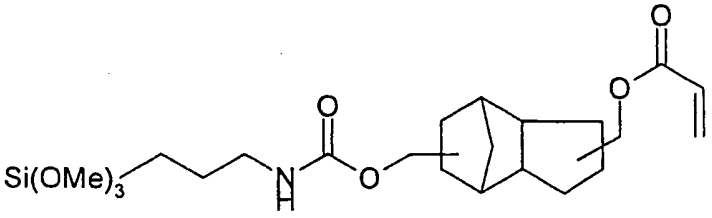


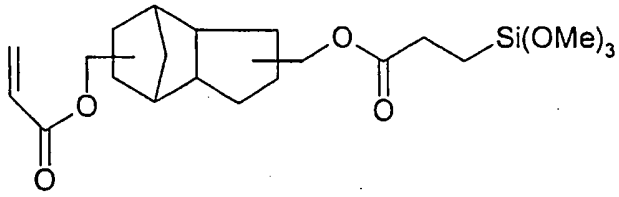


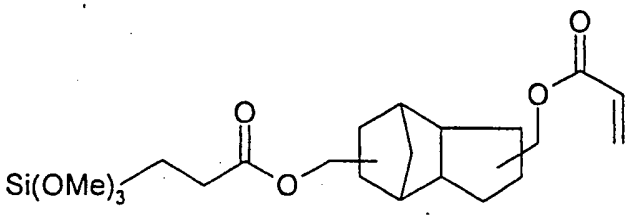




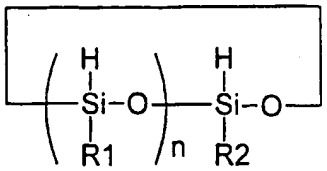








Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sol-Gel-kondensierbaren Monomere wird allgemein von Cyclosiloxanen der Formel (3):



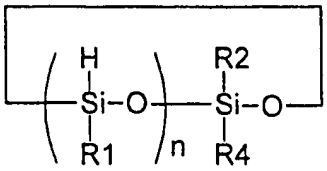
(3)

mit R^1 und R^2 bedeutungsgleich wie in Formel (1),
ausgegangen, die unter Katalyse mit Verbindungen der Formel (4):

$$R^{12}\text{-}(AR^6)_c\text{-}SiX_aR^7{}_b \qquad (4)$$

mit R^{12} gleich Alkenyl oder Alkinyl linear oder verzweigt mit 1-10, bevorzugt 2-6 C-Atomen, oder Cycloalkenyl bzw. Cycloalkinyl mit 3-12, bevorzugt 5-8 C-Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen O, N, S und der Maßgabe, daß die anderen Reste die gleiche Bedeutung haben wie in Formel (1) unterstöchiometrisch umgesetzt werden.

Durch Aufreinigung wird das Monoadukt der Formel (5) erhalten:



(5)

mit der Maßgabe, daß die Reste R^1, R^2 und R^4 die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) haben.

Die Darstellung von Vertretern der allgemeinen Formel (5) gelingt durch katalytische Umsetzung mit Verbindungen der Formel (4), die mindestens eine C-C-Doppelbindung enthalten. Die Verbindungen nach Formel (3) werden hierbei in geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise Toluol, vorgelegt und mit der stöchiometrischen Menge des Vertreters der Formel (4) versetzt. Besonders bevorzugte Vertreter von (3) enthalten drei bis fünf Siloxaneinheiten, wie 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7-Tetraethylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7-

Tetraphenylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentamethylcyclopentasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentaethylcyclopentasiloxan und 1,3,5,7,9-Pentaphenylcyclopentasiloxan. Besonders geeignete Vertreter von Formel (4) sind Vinyl- bzw. Allyltrialkylsilane, wie Vinyltrimethoxysilan (Fa. Wacker), Allyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Allyltriethoxysilan.

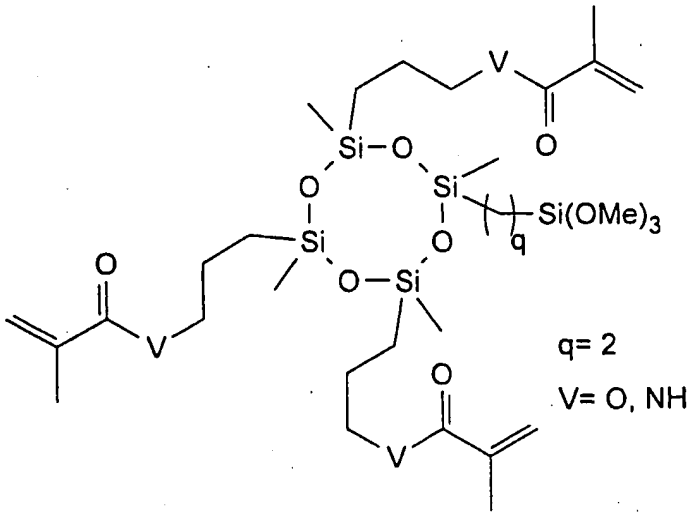
Die Herstellung von Vertretern der allgemeinen Formel (1) gelingt schließlich durch katalytische Umsetzung von Verbindungen nach Formel (5) mit Verbindungen der Formel (6)

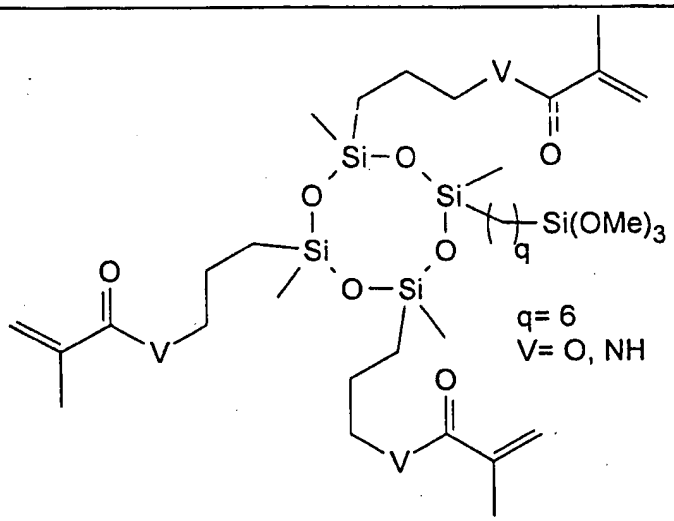
$$R^{12}\text{-}Z \qquad (6)$$

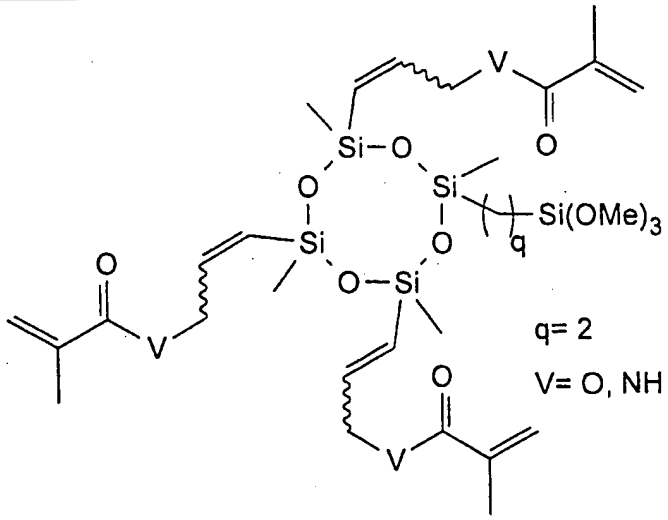
wobei R^{12} die gleiche Bedeutung wie in Formel (4) und Z die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) hat.

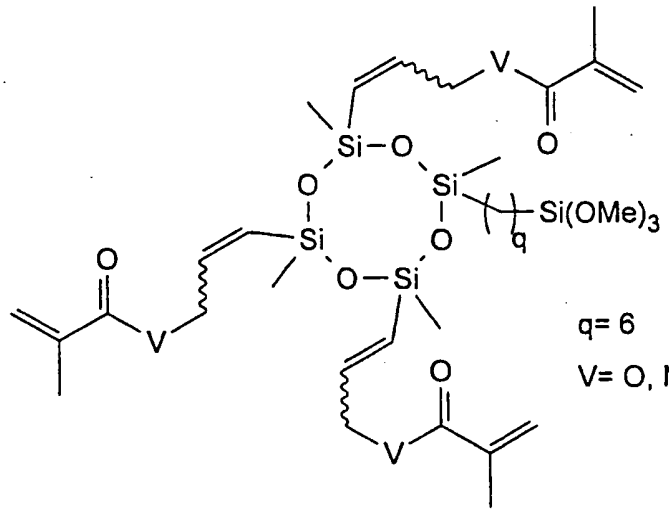
Geeignete Katalysatoren sind homogene und heterogene Edelmetall-Katalysatoren, besonders homogene und heterogene Platin-Katalysatoren, ganz besonders Speier-Katalysator, Karstedt-Katalysator, Platin auf Aktivkohle, Wilkinson-Katalysator, Deloxan-Katalysator (Degussa), polymergebundener Wilkinson-Katalysator, Platin auf Aluminiumoxid und Platin auf Bariumsulfat.

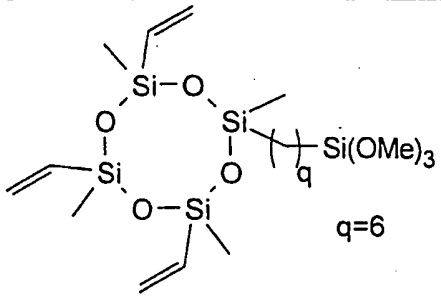
Explizit sind folgende Substanzen nach der allgemeinen Formel (1) Gegenstand der Erfindung, wobei jeweils auch die ethylsubstituierte Variante ($-Si(OEt)_3$) mit als Erfindungsbestandteil gelten sollen:

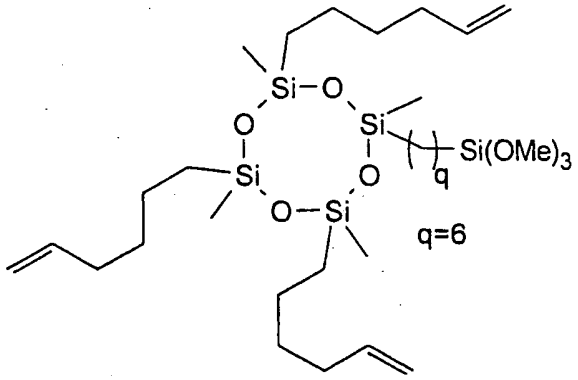

V
O
Si–O
Si
O
Si(OMe)3
q
O
V
O
Si
O
O–Si
O
V
q= 2
V= O, NH

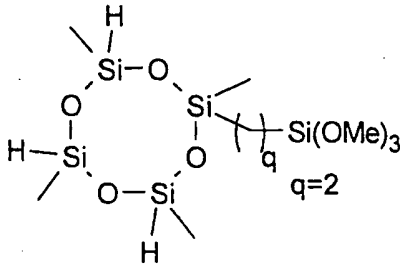

V
O
Si–O
Si
O
Si(OMe)3
q
O
V
O
Si
O
O–Si
O
V
q= 6
V= O, NH

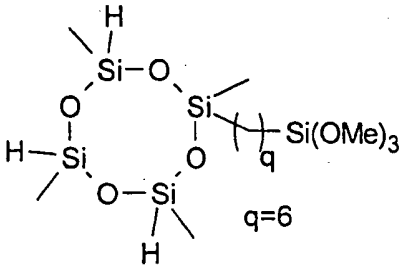

V
O
Si–O
Si
O
Si(OMe)3
q
O
V
O
Si
O
O–Si
O
V
q= 2
V= O, NH

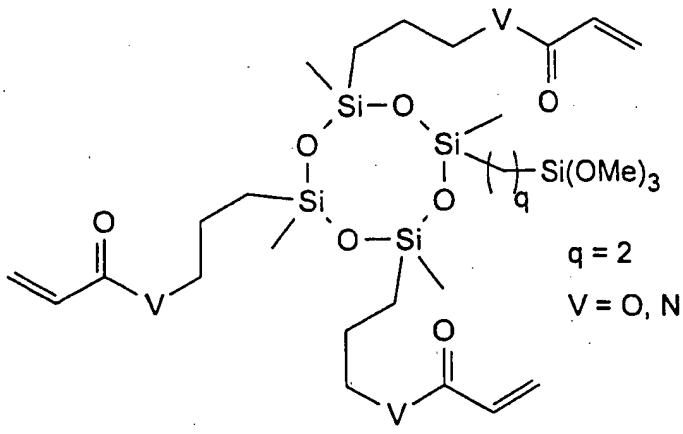

V
O
Si–O
O
Si
Si(OMe)3
q
O
Si
O
O–Si
O
V
V
q= 6
V= O, NH


Si–O
O
Si
Si(OMe)3
q
Si
O
O–Si
q=6


Si–O
O
Si
Si(OMe)3
q
Si
O
O–Si
q=6

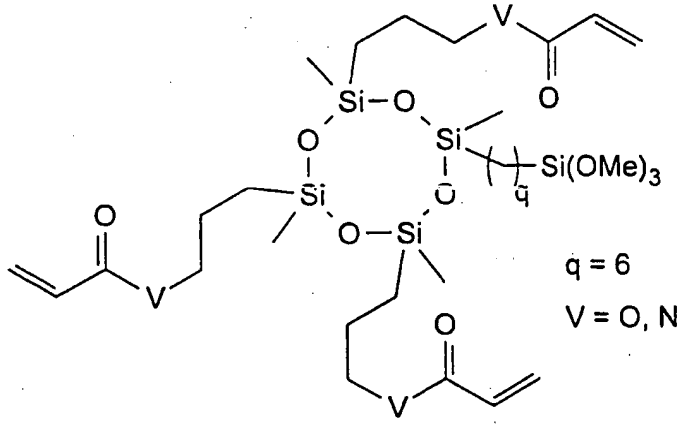

H
Si–O
O
Si
Si(OMe)3
q
H–Si
O
O–Si
H
q=2


H
Si–O
O
Si
Si(OMe)3
q
H–Si
O
O–Si
H
q=6



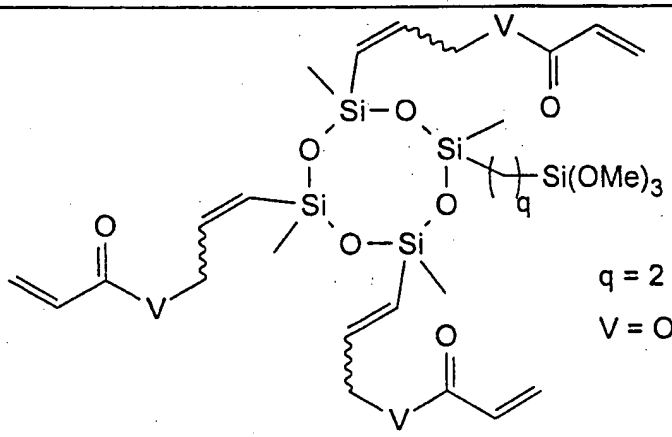
q = 2

V = O, NH



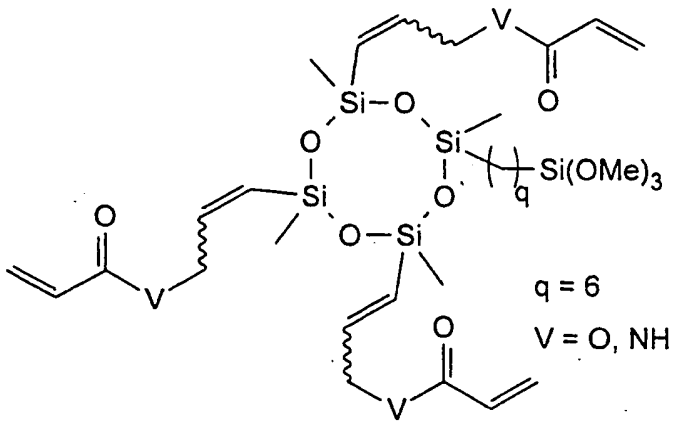
q = 6

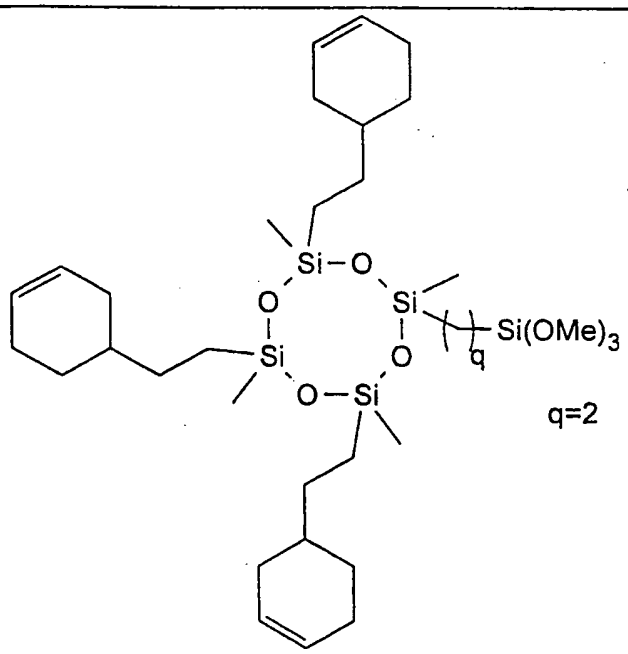
V = O, NH

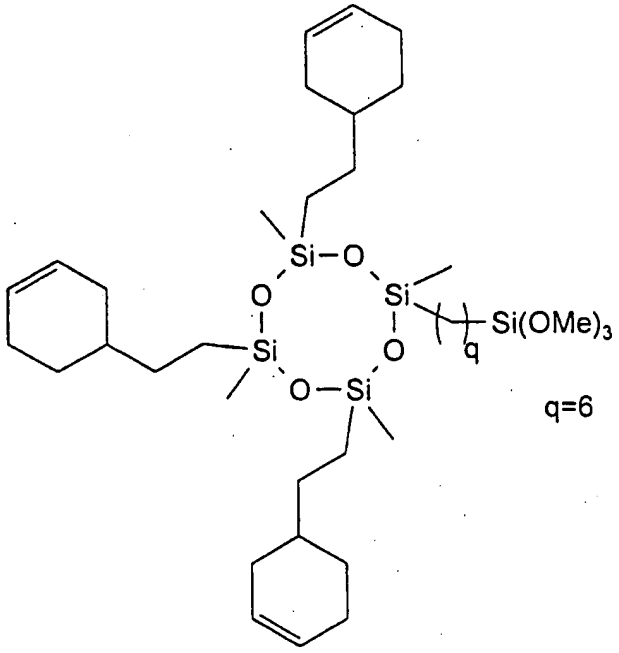


q = 2

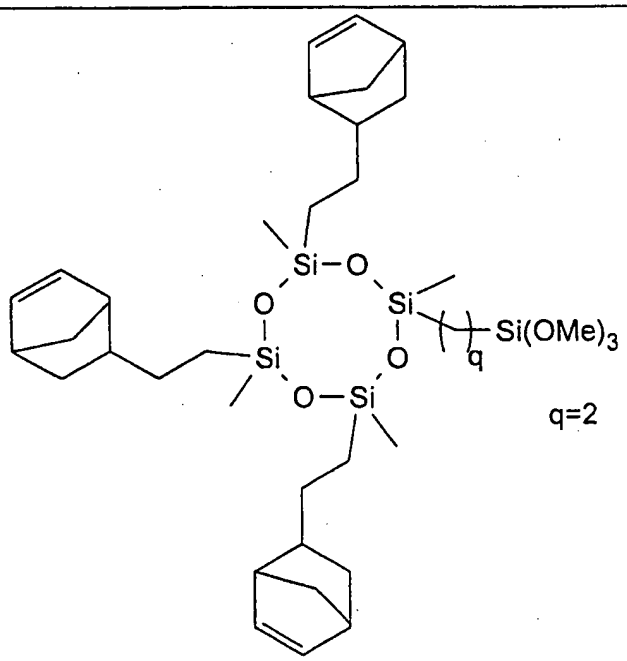
V = O, NH


V
O
Si–O
Si
O
Si(OMe)3
q
O
Si
O
O–Si
V
q = 6
V = O, NH
O
V

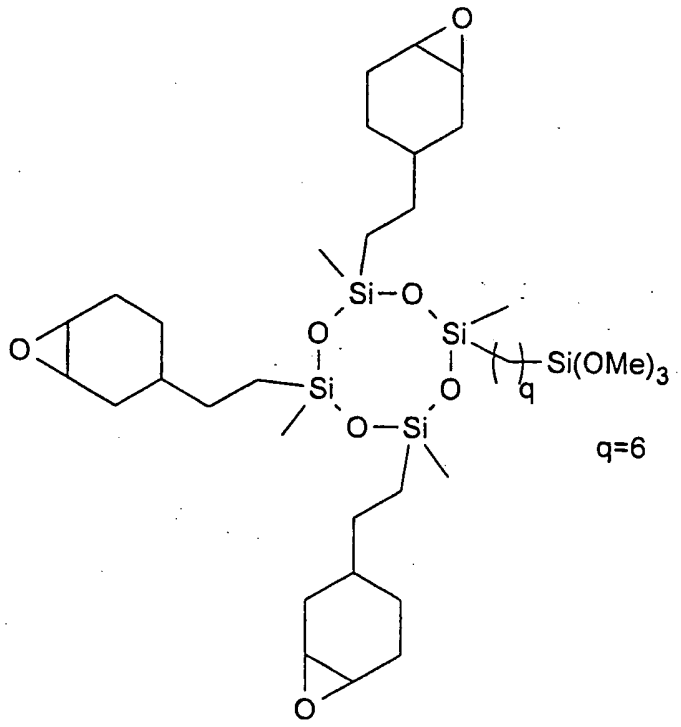

Si–O
O
Si
Si(OMe)3
q
Si
O
O–Si
q=2

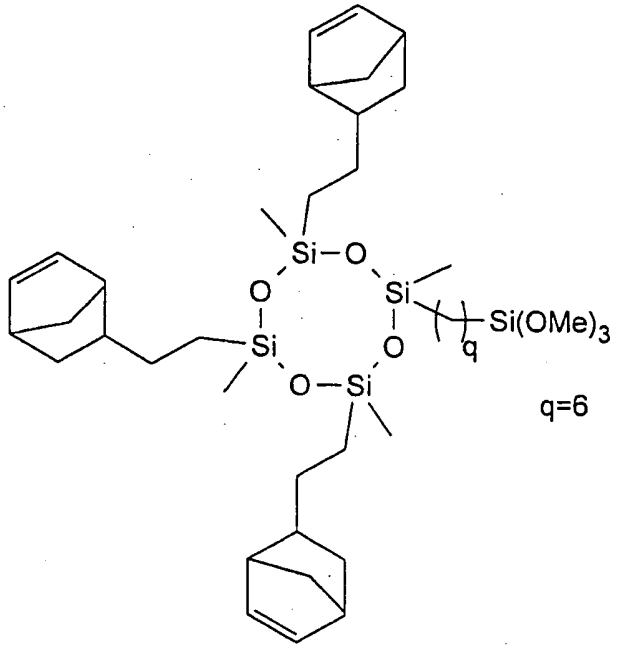


q=6

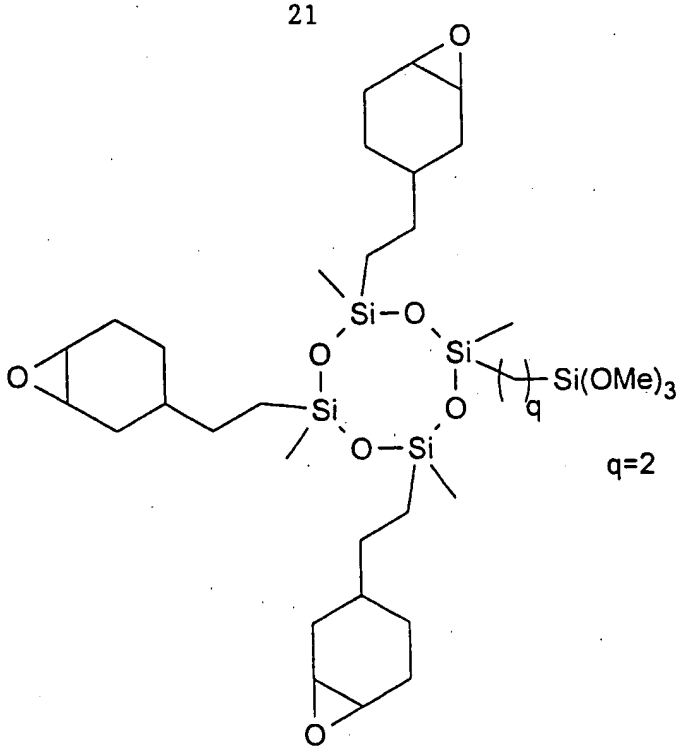


q=2


O
Si
O
Si
O
Si
O
Si
O
Si
O
Si(OMe)3
q
q=6


Si
O
Si
O
Si
O
Si
O
Si
O
Si(OMe)3
q
q=6

21



Die vorstehenden Formeln geben den idealisierten Zustand ausschließlich ß-hydrosilylierter Produkte wieder. Tatsächlich beinhalten die Verbindungen auch einen Anteil an α-Addukten, wie er bei jeder Hydrosilylierung literaturbekannt entsteht.

Zur Herstellung von Sol-Gel-kondensierten Harzen werden Vertreter der Formel (1) prinzipiell mit Wasser hydrolysiert. Bei Cokondensaten werden die einzelnen Monomere getrennt hydrolysiert, vereinigt und gemeinsam kondenisert.

Kommen praktisch ausschließlich Siliciumverbindungen zum Einsatz, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß zu den hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, die stöchiometrisch erforderliche Menge Wasser bzw. gegebenenfalls ein Überschuß an Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt - vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines geeigneten Hydrolyse- und Kondensationskatalysators - zugegeben wird. Die so resultierende Mischung wird einige Zeit - bis zu mehreren Stunden - gerührt.

Bei Anwesenheit von reaktiveren Verbindungen (Ti, Al, Zr) empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers.

Unabhängig von der Reaktvität der verwendeten Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130°C, vorzugsweise zwischen 0 und 30°C bzw. beim Siedepunkt des gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Verbindungen kann es zweckmäßig sein, das Wasser vorzulegen und die gelösten Verbindungen zuzugeben, die gelösten Verbindungen vorzulegen und das Wasser zuzugeben, das Wasser in Form von wasserhaltigen orgaischen oder anorganischen Lösungsmitteln zuzugeben oder vorzulegen oder auch das Wasser in Form von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, wie Molekularsieben, in das Reaktionsgemisch einzutragen. Die Wasserzugabe kann auch über eine Reaktion erfolgen, bei der Wasser gebildet wird, beispielsweise bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol.

Um Ausfällungen während der Hydrolyse entgegenzuwirken, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Wasser in mehreren Stufen oder auch tropfenweise zuzugeben.

Wird ein Lösungsmittel verwendet, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethanol, Isopropanol) auch Ketone, beispielsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, beispielsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether und Dibutylether, THF, Amide, Ester, beispielsweise Essigsäureethylester, Dimethylformamid, und deren Gemische in Frage.

Sollen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren eingesetzt werden, sind Protonen abspaltende Verbindungen bevorzugt. Beispiele hierfür sind organische und anorganische Säuren, wie Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Im Falle einer basischen Katalyse sind beispielsweise NH_3, NaOH oder KOH geeignet. Auch ist eine Katalyse mit Fluoridionen möglich, beispielsweise unter Einsatz von KF, HF oder NH_4F.

Unter den von Siloxanen der allgemeinen Formel (1) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind gemäß der Komponente A2 solche der Formel (2) und gemäß der Komponente A3 solche der nachfolgenden allgemeinen Formel (7) besonders bevorzugt:

$$X_{a'}SiR^{13}_{b'} \qquad (7)$$

Hierin ist X wie vorher definiert. a' stellt eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 2 bis 4 und b' 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2 dar. R^{13} stellt Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Reste dar, wie sie oben definiert sind.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (7) sind solche, in denen die Reste X, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_1-C_4-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_6-C_{10}-Aryloxy, z.B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C_1-C_4-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Hydroxy, die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Alkyl (insbesondere C_1-C_4-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C_2-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C_2-C_4-Alkinyl, wie Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (insbesondere C_6-C_{10}-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen (mit Ausnahme von Halogen und Hydroxy) gegebenenfalls einen oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten, wie z.B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Aryl-substituierten Reste, wie z.B. Cyclohexyl und Benzyl ein, während die Alkenyl- und Alkinylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Tolyl und Xylyl) mit einschließen sollen.

Neben den oben genannten besonders bevorzugten Resten X können als weitere, ebenfalls geeignete Gruppen genannt werden: Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z.B. ß-Methoxyethoxy). Weitere geeignete Gruppen R sind geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl und Octadecyl, sowie Gruppen, die über Epoxy-, Mercapto- oder Aminoreste verfügen.

Sowohl für die Verbindungen der allgemeinen Formel (1) als auch diejenigen der allgemeinen Formeln (2) und (7) gilt: Da die Reste X im Endprodukt nicht vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verlorengehen, wobei das Hydrolyseprodukt in der Regel früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind Reste X besonders bevorzugt, die keinen Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, i-, sek.- und tert.-Butanol, führen.

Die Verbindungen der Formeln (1), (2) und (7) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Verbindungen der Formeln (1), (2) und (7), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, wie sie weiter unten näher beschrieben werden, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche, Oligomere können geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100 (z.B. 2 bis 20), insbesondere etwa 6 bis 10, sein.

Konkrete Beispiele für (zum Großteil im Handel erhältliche) Verbindungen der allgemeinen Formel (7), die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden, sind Verbindungen der folgenden Formeln:

$Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, Si(O-n- oder i-$C_3H_7)_4$
$Si(OC_4H_9)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_5$, $Si(OOCCH_3)_4$
CH_3-$SiCl_3$, CH_3-$Si(OC_2H_5)_3$, C_2H_5-$SiCl_3$, C_2H_5-$Si(OC_2H_5)_3$,
C_3H_7-$Si(OCH_3)_3$, C_6H_5-$Si(OCH_3)_3$, C_6H_5-$Si(OC_2H_5)_3$,

$(CH_3O)_3Si-C_3H_6-Cl$,
$(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$,
$(CH_3)_2Si(OH)_2$, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, $(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$,
$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(i\text{-}C_3H_7)_3SiOH$,
$CH_2=CH-Si(OOCCH_3)_3$,
$CH_2=CH-SiCl_3$, $CH_2=CH-Si(OCH_3)_3$, $CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_3$,
$CH_2=CH-Si(OC_2H_4OCH_3)_3$, $CH_2=CH-CH_2-Si(OCH_3)_3$,
$CH_2=CH-CH_2-Si(OC_2H_5)_3$,
$CH_2=CH-CH_2-Si(OOCCH_3)_3$,
$CH_2=C(CH_3)-COO-C_3H_7-Si(OCH_3)_3$,
$CH_2=C(CH_3)-COO-C_3H_7-Si(OC_2H_5)_3$,
$(C_2H_5O)_3Si-C_6H_4-NH_2$, $CH_3(C_2H_5O)_2Si-(CH_2)_4-NH_2$, $(C_2H_5O)_3Si-C_3H_6-NH_2$,
$(CH_3)_2(C_2H_5O)Si-CH_2-NH_2$, $(C_2H_5O)_3Si-C_3H_6-CN$, $(CH_3O)_3Si-C_4H_8-SH$,
$(CH_3O)_3Si-C_6H_{12}-SH$, $(CH_3O)_3Si-C_3H_6-SH$,
$(C_2H_5O)_3Si-C_3H_6-SH$,
$(CH_3O)_3Si-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH_2$,
$(CH_3O)_3Si-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$,

Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vergleiche W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Das Verhältnis der Siliciumverbindungen mit vier, drei, zwei bzw. einem hydrolysierbaren Rest X (bzw. auch der von Siliciumverbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen) untereinander richtet sich vor allem nach den gewünschten Eigenschaften des resultierenden Polykondensats bzw. des daraus hergestellten Endprodukts.

Unter den gegebenenfalls zur Herstellung der Polykondensate verwendeten hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen gemäß Komponente A3 sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel (8):

$$AlX'_3 \qquad (8)$$

aufweisen, in der die Reste X', die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definition dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit erfindungsgemäß geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z.B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen sind die Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:

$Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O\text{-}n\text{-}C_3H_7)_3$, $Al(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_3$,
$Al(OC_4H_9)_3$, $Al(O\text{-}i\text{-}C_4H_9)_3$, $Al(O\text{-}sek\text{-}C_4H_9)_3$,
$AlCl_3$, $AlCl(OH)_2$.

Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. Aluminium-sek-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

Geeignete hydrolysierbare Titan- und Zirkoniumverbindungen gemäß Komponente A3, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind solche der nachfolgenden allgemeinen Formel (9):

$$MX_{a'}R^{13}_{b'} \qquad (9)$$

in der M Ti oder Zr bedeutet und X, R^{13}, a' und b' wie im Falle der allgemeinen Formel (7) definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen von X und R. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (9) um solche, in denen a' gleich 4 ist.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- und Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Zirkonium- und Titanverbindungen sind die folgenden:

$TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_3H_7)_4$,
$Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, Ti(2-ethylhexoxy)$_4$;
$ZrCl_4$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(OC_3H_7)_4$, $Zr(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$,
$Zr(OC_4H_9)_4$, $ZrOCl_2$, Zr(2-ethylhexoxy)$_4$.

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensate eingesetzt werden können, sind z.B. Bortrihalogenide und Borsäureester (wie z.B. BCl_3, $B(OCH_3)_3$ und $B(OC_2H_5)_3$), Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide (wie z.B. $SnCl_4$ und $Sn(OCH_3)_4$) und Vanadylverbindungen, wie z.B. $VOCl_3$ und $VO(OCH_3)_3$.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Dentalmassen, die auf den erfindungsgemäßen Substanzen beruhen. Sie enthalten beispielsweise:

(A) 0,1 bis 40, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile erfindungsgemäße cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane nach Formel (1) bzw. deren oben beschriebene Co-Kondensate,
(B) 0 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile Co-Monomere,
(C) 40 bis 90, bevorzugt 75 bis 88 Masseteile feinteilige anorganische und / oder organische Füllstoffe,
(D) 0,1 bis 5 Masseteile eines Initiatorsystems, das zur Bildung freier Radikale befähig ist,
(E) 0 bis 20 Masseteile Modifikatoren, wie Thixotropiemittel, Farbstoffe, Stabilisatoren,

wobei die Summe der Masseteile 100 beträgt.

Ist eine Aushärtung der erfindungsgemäßen Polykondensate durch Bestrahlung (UV oder IR-Strahlung) und/oder thermische Energie beabsichtigt, so kann ein geeigneter Initiator als Komponente (D) zugesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Polykondensate können jedoch auch alleine über ein solches Initiatorsystem zur Aushärtung gebracht werden.

Als Photoinitiatoren können beispielsweise die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Giba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocur 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzyldimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon, Dibenzosuberon und Campherchinon. Der letztgenannte Initiator eignet sich besonders bei Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich.

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylpe-benzoat sowie Azobisisobutyronitril. Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z.B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gewichtsprozent Polykondensat enthält, Initiator in einer Menge von z.B. 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung, zugesetzt werden.

Die Aushärtung ist abhängig von der Art bzw. Anwesenheit eines Initiators, und kann thermisch oder durch Bestrahlen (z.B. mit einem UV-Strahler, einem Laser, einem Elektronenstrahl, einer Lichtquelle, die Strahlung im sichtbaren Bereich aussendet, usw.) in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen von Aushärtungsmethoden möglich, z.B UV/IR oder UV/thermisch.

Als Füllstoffe gemäß Komponente (C) sind in der Regel anorganische, aber auch organische polymere Füllstoffe geeignet. Beispielhaft genannt seien Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren oder deren Granulate. Bevorzugt werden röntgenopake Füllstoffe, zumindest teilweise, mit eingesetzt. Diese können beispielsweise röntgenopake Gläser sein, also Gläser, welche beispielsweise Strontium, Barium oder Lanthan enthalten (z.B. nach US-A-3 971 754); ein Teil der Füllkörper kann auch aus einem röntgenopaken Zusatz, wie beispielsweise Yttriumtrifluorid, Strontiumhexafluorozirkonat oder Fluoriden der Selten-Erdmetalle (z.B. nach EP-0 238 025) bestehen. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix ist es von Vorteil, anorganische Füllstoffe zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloyloxypropylsilan oder Trimethoxyglycidylsilan.

Die Füllkörper haben vorzugsweise eine mittlere Kornverteilung <20µm und insbesondere <5 µm sowie eine obere Korngrenze von 150, vorzugsweise 70 µm und insbesondere 25 µm. Besonders bevorzugt werden Gemische von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von 0,02 - 0,06 µm und 65 bis 85 Gew.-% Füllkörper mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 5 µm verwendet.

Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe nach Komponente (E) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

Co-Monomere nach Komponente (B) sind mindestens einfach ethylenisch ungesättigt. Bevorzugt verwendete ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind allgemein ein- und mehrfunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (P 43 28 960.6) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglykolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenyl-

ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch langkettige Monomere der US-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenyl-A-diethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropyloxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-A-diacryl und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-C-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]-decans und die Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]-decans.

Die Herstellung der hier offenbarten Dentalmassen erfolgt vorzugsweise so, daß die flüssigen Bestandteile miteinander gemischt werden, die Initiatoren, sofern sie nicht flüssig sind, darin durch Rühren eingelöst werden und anschließend die Füllstoffe zugegeben werden und durch Kneten gut homogenisiert wird.

Zweikomponentige Zubereitungen, deren Aushärtung durch Redox-Mechanismen erfolgt, werden so formuliert, daß die wesentlichen Bestandteile des Redox-Initiierungssystems getrennt in je einem Teil der zweikomponentigen Zubereitung eingebracht werden. Die Aufteilung der Bestandteile der Gesamtzubereitung richtet sich nach den jeweiligen Lagerbeständigkeiten und dem angestrebten Mischungsverhältnis.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne daß diese dadurch beschränkt sein soll.

Darstellung eines Vertreters von (5)
1-(Trimethoxysilylethyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan

962 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan werden in 800 ml Toluol mit Karstedt-Katalysator (3-3,5 % Pt, 300 ppm Pt, ABCR) vorgelegt und bei 70°C gerührt. 296,4 g Vinyltrimethoxysilan (Wacker) wird innerhalb fünf Stunden zugetropft. Nach weiteren 24 Stunden Rühren wird der Ansatz fraktioniert destilliert.

Darstellung von Vertretern von (1)
1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxan (V1)

47,3 g Allylmethacrylat und 100 ml Toluol gelöst und mit Karstedt-Katalysator (3-3,5 % Pt, 300 ppm Pt, ABCR) auf 70°C erhitzt. 38,9 g (V1) werden innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach weiteren 12 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert.

1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(5-hexenyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetra-siloxan

52,3 g 1,6-Hexadien werden in 100 ml Toluol gelöst und mit Karstedt-Katalysator (3-3,5 % Pt, 300 ppm Pt, ABCR) auf 70°C erhitzt. 27,5 g (V1) werden innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach weiteren 12 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel und der Überschuß Hexadien abdestilliert. Das Produkt wird fraktioniert destilliert.

1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-ethylen-oxabicyclo[4.1.0]heptan)yl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan

24,5 Vinylcyclohexenepoxid werden in 100 ml Toluol gelöst und mit Karstedt-Katalysator (3-3,5 % Pt, 300 ppm Pt, ABCR) auf 70°C erhitzt. 25,6 g (V1) werden innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach weiteren 12 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel abdestilliert.

Darstellung einer harzartigen Zusammensetzung

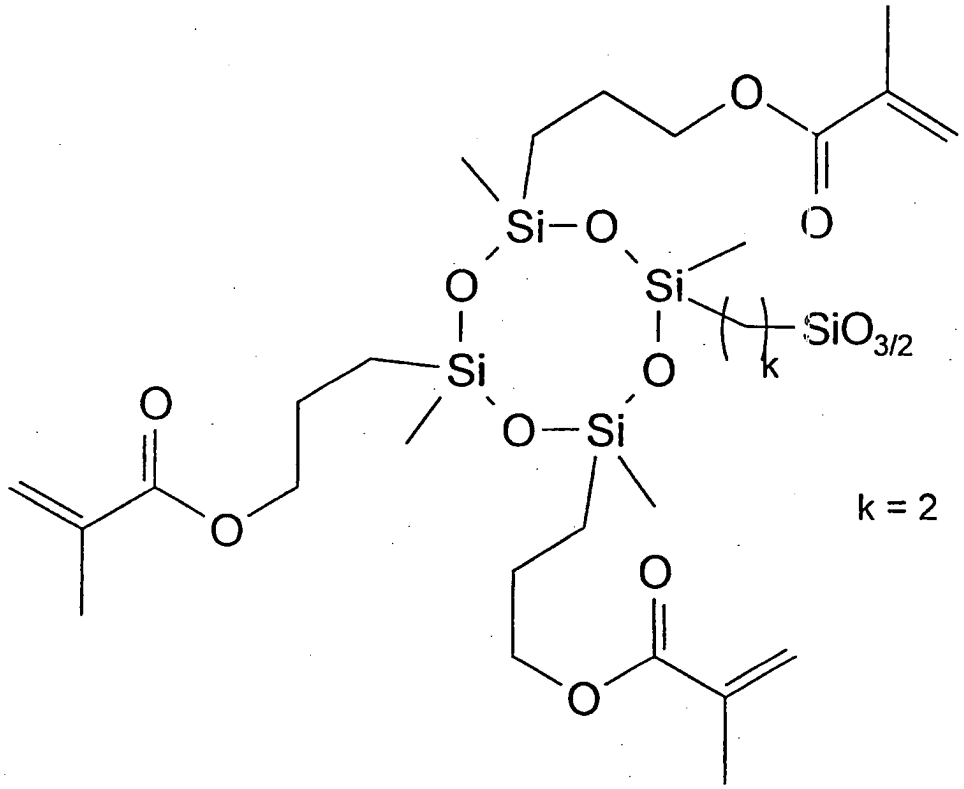
Eine Lösung von (V1) in Diethylether wird mit 1,5 Mol pro Mol (V1) Wasser (eingesetzt als 0,1 n HCl) pro Mol Silan hydrolysiert und kondensiert. Anschließend wäscht man die Etherlösung mit kleinen Portionen Wasser bis zum Neutralpunkt. Nach dem Trocknen der Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende viskose Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

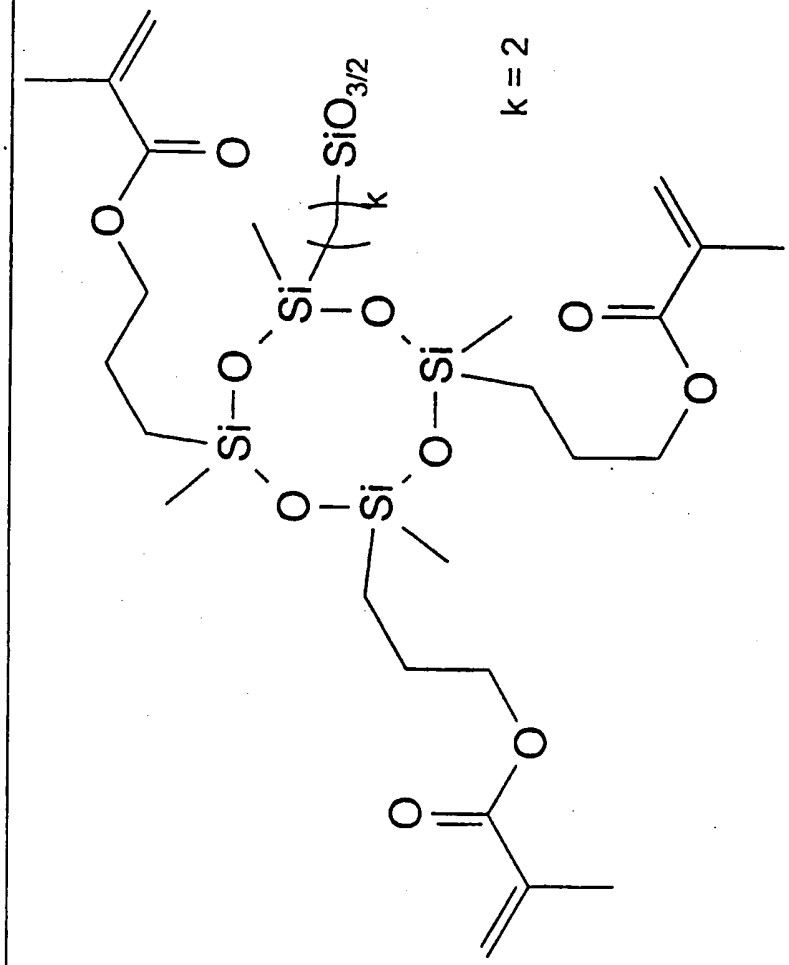
Herstellung der Dentalzubereitungen

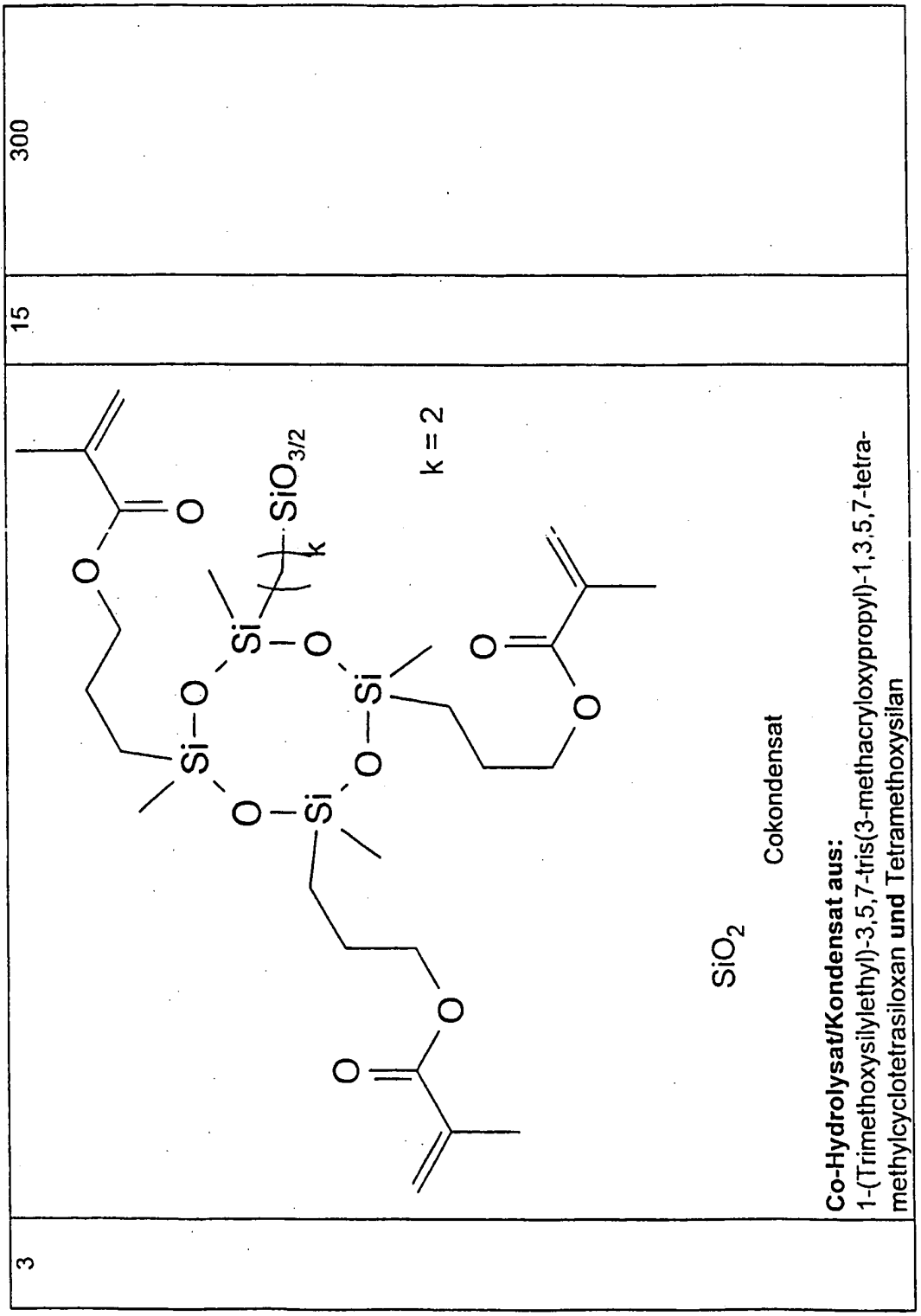
Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalzubereitungen wurden die in Tabelle 1 charakterisierten organisch / anorganischen Prepolymeren verwendet.

Tabelle 1

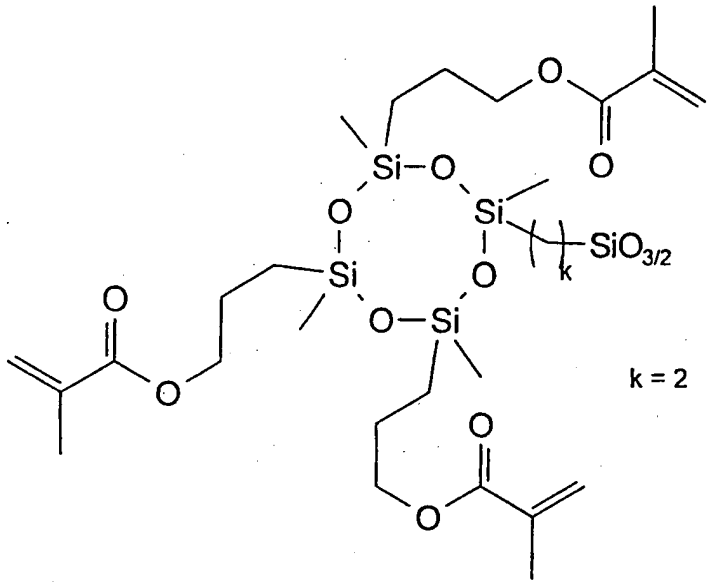
Zusammenstellung der erfindungsgemäß eingesetzten organisch / anorganischen Prepolymeren

OAP NR.	Formelbild/Bezeichnung	Viskosität [Pas]	Doppelbindungs-äquivalent [g]
1	 **Hydrolysat/Kondensat aus:** 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxan	3	270

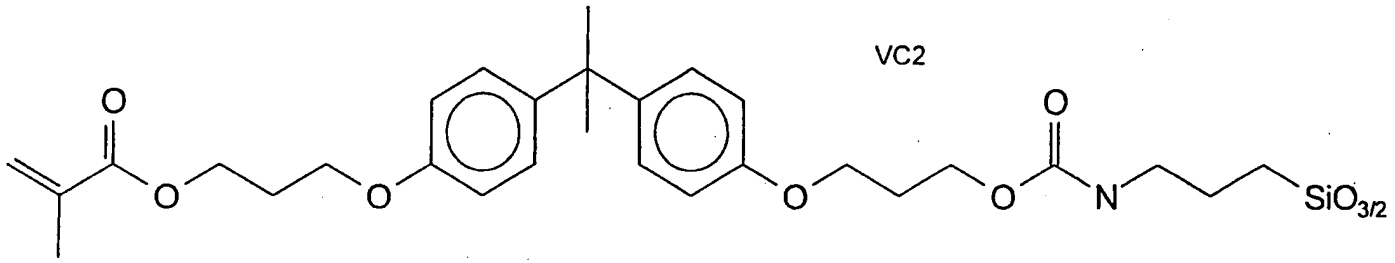
2	95	250
Hydrolysat/Kondensat aus: 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan		


3
15
300
Co-Hydrolysat/Kondensat aus:
1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxan und Tetramethoxysilan
Cokondensat
SiO2
k = 2
SiO3/2
k
Si
O
O

4	Cokondensat aus Verbindungen VC1 und VC2 **Co-Hydrolysat/Kondensat aus**: 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxan **und** 2,2-[Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-4-methacrylat-4´-(3-trimethoxysilyl-1-carbamat)	24	410

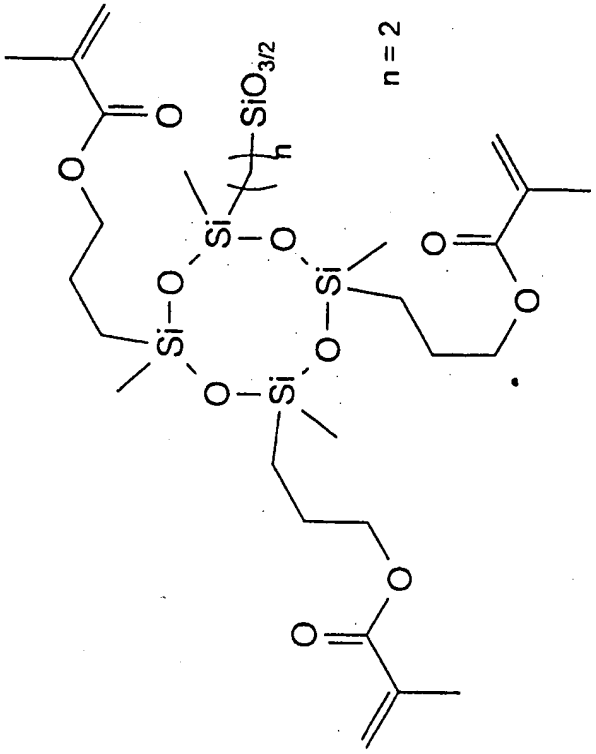


VC1



VC2

5	Cokondensat aus Verbindungen VC3 und VC4 **Co-Hydrolysat/Kondensat aus:** 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan **und** Bis-(hydroxy-methyl)-tricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]decan-meth-acrylat-(3-trimethoxysilyl-1-carbamat)	18	340



In einem 100 ml-Laborkneter wurden die pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Patentbeispielen 1 bis 9, deren Zusammensetzungen in Tabelle 2 beschrieben sind, hergestellt.

Die Zubereitungen wurden hinsichtlich Druckfestigkeit sowie Biegefestigkeit und E-Modul gemäß DIN ISO 4049 charakterisiert.

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch 40 Sekunden Bestrahlung der in Formen eingebrachten pastenförmigen Zubereitungen mit dem Lichtgerät Elipar II der Firma ESPE Dental AG, Deutschland.

Die Prüfkörper wurden nach der Entformung für einen Zeitraum von 24 Stunden in deionisiertes Wasser bei 36° C eingelagert und danach die mechanischen Eigenschaften ermittelt.

Durch Bestimmung der Dichten der pastenförmigen Zubereitungen und der ausgehärteten Massen nach der Auftriebsmethode wurde der bei der radikalischen Polymerisation eintretende Volumenschrumpf festgestellt.

Eine Zusammenstellung der an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Erfindungsbeispielen 1 bis 9 ermittelten Eigenschaftswerten enthält Tabelle 3.

Vergleichsbeispiel 1

Die Herstellung und Charakterisierung der Vergleichs-Zubereitung erfolgt wie bei den Patentbeispielen vorstehend beschrieben.

Tabelle 2 enthält die Zusammensetzung der pastenförmigen Zubereitungen gemäß Vergleichsbeispiel. Die Ergebnisse der Ermittlung der Eigenschaftswerte sind in Tabelle 3 enthalten. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeigen gegenüber der Vergleichszubereitung einen deutlich erniedrigten Volumenschrumpf bei etwa gleichen Werten der mechanischen Fertigkeit.

Tabelle 2

Zusammensetzung der pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Patentbeispielen 1 bis 9 und des Vergleichbeispiels 1

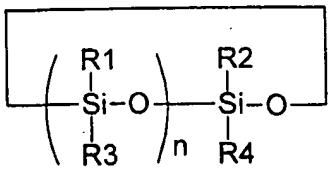
Bestandteil	**Vergleichs-beispiel**	**Patentbeispiele- Nr.**								
	1	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
		Anteile in Gew.-%								
Organisch-/anorganisches Prepolymer lt. Tabelle 1										
OAP 1	----	8,33	2,73	1,82	3,57	6,13	----	----	----	3,47
OAP 2	----	----	5,56	3,78	1,27	----	7,81	7,31	9,23	1,73
OAP 3	----	----	----	4,3	----	----	1,73	1,02	----	2,74
OAP 4	----	----	----	----	3,42	----	1,31	----	0,71	0,79
OAP 5	----	----	----	----	----	4,37	----	2,73	----	----
Quarzpulver, mittlere Teilchengröße 1,5 Mikrometer, silanisiert	46,13	79,3	81,2	48,7	81,7	48,8	70,7	77,7	79,81	6,7
Strontiumsilikat-Glas, mittlere Teilchengröße 1,2 Mikrometer, silanisiert	30,17	----	----	30,1	----	30,7	10,08	----	----	73,07
2,2-Bis-4(3-hydroxypropoxyphenyl)-propandimethacrylat	7,51	6,92	----	----	2,99	----	3,04	----	----	----
2,2-Bis-4(2-hydroxypropoxyphenyl)-propandimethacrylat	----	----	----	----	----	7,12	----	----	----	5,22
7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexa-decan-1,16-dioldimethacrylat	----	3,74	----	10,82	----	----	----	6,73	9,87	3,07
2,2-Bis-4(2-hydroxyethoxyphenyl)propanbismethacrylat	----	1,27	----	----	----	----	1,37	4,13	----	----
Bis-acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]-decan	15,71	----	10,13	----	6,61	2,43	3,56	----	----	2,74
2,2'-(3-Methoxypropylnitrilo)diethanoldimethacrylat	0,41	0,36	0,32	0,41	0,38	0,37	0,32	0,31	0,39	0,41
1,7,7-Trimethyl-bicyclo-[2,2,1]-heptandion-2,3	0,07	0,08	0,06	0,07	0,06	0,08	0,08	0,07	0,09	0,06

Tabelle 3
Zusammenstellung der Eigenschaftswerte, ermittelt an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Patentbeispielen 1 bis 9 sowie Vergleichsbeispiel 1 (Tabelle 2)

Eigenschaft	**Vergleichsbeispiel**	**Patentbeispiele- Nr.**								
	1	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Druckfestigkeit / Mpa	423	422	435	417	442	445	427	418	401	419
Biegefestigkeit / Mpa DIN ISO 4049	115	102	112	107	119	121	117	109	116	117
Elastizitätsmodul / Mpa	8312	8273	8083	7317	7918	8132	8615	7613	7513	7916
Volumenschrumpf / % nach der Auftriebsmethode	3,49	2,42	2,27	2,57	2,21	2,29	2,51	2,31	2,19	2,24

Patentansprüche

1. Cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane der allgemeinen Formel (1):



in welcher bedeuten:

R^1, R^2: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Fluoralkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen,

R^3: H, R^5-Z,

R^4: R^6-(A-R^6)$_c$-Si$X_a R^7{}_b$,

R^5, R^6: Alkylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Alkenylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Cycloalkylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Cycloalkenylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Alkarylen mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, N, S,

R^7: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, Alkylaryl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen, Arylalkyl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen,

Z: ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung oder mindestens einer Epoxid-Funktion und mindestens 4 bis 50 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, wobei Z vorzugsweise OC(O)CH=CH_2, OC(O)C(Me)=CH_2, Vinylcyclopropyl, Norbornenyl, Oxetanyl, 3,4-Epoxycyclohexyl und Alkenyl linear oder verzweigt mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen ist,

A : O, S, NHC(O)O, NHC(O)NR^8, OC(O)NH, OC(O), C(O)O,

X: H, Halogen, Hydroxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, NR^8_2, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, wobei die Acyl-, Alkyl- und Alkoxyreste 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome aufweisen,

R^8: H, Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen,

n: 2 bis 16, bevorzugt 2 bis 10,

a: 1, 2 oder 3,

b: 0, 1 oder 2,

mit der Maßgabe, daß a + b = 3, und

c: 0 oder 1.

2. Polysiloxane, erhältlich durch Sol-Gel-Kondensation von

A1. Monomeren nach Anspruch 1 bzw. Präkondensaten der Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane nach Anspruch 1 zu 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

A2. und gegebenenfalls organischen Sol-Gel-kondensierbaren Monomeren zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

A3. und/oder gegebenenfalls einer oder mehrerer Sol-Gel-kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Aktiniden zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

wobei die Summe der Mengen aus A2 und A3 40 Mol-% nicht überschreiten darf und die Mengen von A1, A2 und A3 sich zu 100 Mol-% ergänzen müssen,

3. Polysiloxane, erhältlich durch Sol-Gol-Kondensation von Monomeren nach Anspruch 1 bzw. Präkondensaten der Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane nach Anspruch 1.

4. Polysiloxane, erhältlich durch Sol-Gel-Kondensation von

A1. Monomeren nach Anspruch 1 bzw. Präkondensaten der Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane nach Anspruch 1 zu 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1 und A2.

A2. und gegebenenfalls organischen Sol-Gel-kondensierbaren Monomeren zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1 und A2,

wobei die Vertreter der Komponente A2 der Formel (2) folgen:

$$\{Y_eR_fSi[R'(B)_g]_{(4-e-f)}\}_xC \qquad (2)$$

in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

Y: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder -NR"$_2$;

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen:

R": Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

B: O, S, PR", POR", NHC(O)O oder NHC(O)NR";

C: geradkettiger oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer organischer Rest, der mindestens eine C=C-Doppelbindung aufweist, aus 5 bis 70 besteht und 0 bis 20 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S aufweist;

e: 1, 2 oder 3;

f: 0, 1 oder 2;

g: 0 oder 1;

x: eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C ist, wenn g = 1 und B für NHC(O)O oder NHC(O)NR" steht.

5. Harze, erhältlich durch partielle oder vollständige Hydrolyse der Gruppen X von Vertretern der Siloxane nach Anspruch 1 und anschließender partieller oder vollständiger Kondensation unter fakultativer partieller oder vollständiger Absättigung der verbliebenen Si-OH-Gruppen mit $R^9R^{10}R^{11}Si$-Gruppen, wobei R^9, R^{10} und R^{11} gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen bedeuten.

6. Cokondensate der partiell oder vollständig hydrolysierten Siloxane nach Anspruch 1 mit Vertretern der Klasse A3, insbesondere mit Si-, Ti- oder Zr-Alkoxiden und/oder mit substituierten Monoalkyltrialkoxysilanen.

7. Polykondensate nach Anspruch 2 mit hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen gemäß Komponente A3 nach der allgemeinen Formel (8):

$$AlX'_3 \qquad (8)$$

in der die Reste X', die gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy.

8. Polykondensate nach den Ansprüchen 2 oder 6 mit hydrolysierbaren Titan- und Zirkoniumverbindungen gemäß Komponente A3 der allgemeinen Formel (9):

$$MX_{a'}R^{13}_{b'} \qquad (9)$$

in der M Ti oder Zr bedeutet und X, R^{13}, a' und b' wie im Falle der allgemeinen Formel (7) definiert sind, wobei bevorzugt a' gleich 4 ist.

9. Herstellung cyclischer Sol-Gel-kondensierbare Siloxane nach Anspruch 1 durch katalytische einmalige Umsetzung von Cyclosiloxanen mit alkenisch ungesättigten Di- oder Trialkoxysilanen und anschließender Absättigung der verbliebenen Si-H-Funktionen mit zwei- oder mehrfach-ungesättigten organischen Verbindungen, jeweils durch Hydrosilylierung.

10. Verwendung cyclischer Sol-Gel-kondensierbarer Siloxane nach Anspruch 1, von Polysiloxanen nach den Ansprüchen 2, 3 oder 4, von Harzen nach Anspruch 5, von Cokondensaten nach Anspruch 6 und von Polykondensaten nach den Ansprüchen 7 oder 8 zur Herstellung von Dentalmassen.

11. Dentalmassen, enthaltend

(A) 0,1 bis 40, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane nach Anspruch1 und / oder Polysiloxane nach Anspruch 2 und / oder Harze nach Anspruch 3 und / oder Cokondensate nach Anspruch 4,

(B) 0 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile von mindestens einem Co-Monomer,

(C) 40 bis 90, bevorzugt 75 bis 88 Masseteile feinteilige anorganische und / oder organische Füllstoffe,

(D) 0,1 bis 5 Masseteile eines Initiatorsystems, das zur Bildung freier Radikale befähig ist,

(E) 0 bis 20 Masseteile Modifikatoren, wie Thoxotropiemittel, Farbstoffe, Stabilisatoren,

wobei die Summe der Masseteile 100 beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 99/10318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G77/48 C08L83/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 475 437 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 18 March 1992 (1992-03-18) pages 3, 4, formula example 1	1,9
A	EP 0 238 025 A (ESPE STIFTUNG) 23 September 1987 (1987-09-23) cited in the application examples claims	10,11
A	EP 0 381 961 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 16 August 1990 (1990-08-16) examples claims	2-8,10, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 April 2000	26/04/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hoepfner, W

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern al Application No
PCT/EP 99/10318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0475437 A	18-03-1992	CA 2051268 A,C	14-03-1992
		DE 69114420 D	14-12-1995
		DE 69114420 T	25-04-1996
		JP 4217690 A	07-08-1992
		US 5153332 A	06-10-1992
EP 0238025 A	23-09-1987	DE 3609038 A	24-09-1987
		DE 3783250 A	11-02-1993
		JP 2046263 C	25-04-1996
		JP 7080735 B	30-08-1995
		JP 63039807 A	20-02-1988
		US 4767798 A	30-08-1988
		US 4882365 A	21-11-1989
EP 0381961 A	16-08-1990	DE 3903407 A	09-08-1990
		AU 641138 B	16-09-1993
		AU 4907590 A	09-08-1990
		CA 2008895 A,C	06-08-1990
		DD 291695 A	11-07-1991
		DE 69018289 D	11-05-1995
		DE 69018289 T	23-11-1995
		DK 381961 T	28-08-1995
		ES 2076977 T	16-11-1995
		GR 3015698 T	31-07-1995
		HU 56486 A,B	30-09-1991
		IE 72492 B	23-04-1997
		JP 2288816 A	28-11-1990
		KR 179984 B	20-03-1999
		RU 2050846 C	27-12-1995
		US 5112884 A	12-05-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ...ales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10318

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/48 C08L83/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C08L A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 475 437 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 18. März 1992 (1992-03-18) Seiten 3, 4, Formeln Beispiel 1	1,9
A	EP 0 238 025 A (ESPE STIFTUNG) 23. September 1987 (1987-09-23) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Ansprüche	10,11
A	EP 0 381 961 A (BLENDAX WERKE SCHNEIDER CO) 16. August 1990 (1990-08-16) Beispiele Ansprüche	2-8,10, 11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. April 2000	26/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hoepfner, W

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern aktenzeichen
PCT/EP 99/10318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0475437 A	18-03-1992	CA 2051268 A,C	14-03-1992
		DE 69114420 D	14-12-1995
		DE 69114420 T	25-04-1996
		JP 4217690 A	07-08-1992
		US 5153332 A	06-10-1992
EP 0238025 A	23-09-1987	DE 3609038 A	24-09-1987
		DE 3783250 A	11-02-1993
		JP 2046263 C	25-04-1996
		JP 7080735 B	30-08-1995
		JP 63039807 A	20-02-1988
		US 4767798 A	30-08-1988
		US 4882365 A	21-11-1989
EP 0381961 A	16-08-1990	DE 3903407 A	09-08-1990
		AU 641138 B	16-09-1993
		AU 4907590 A	09-08-1990
		CA 2008895 A,C	06-08-1990
		DD 291695 A	11-07-1991
		DE 69018289 D	11-05-1995
		DE 69018289 T	23-11-1995
		DK 381961 T	28-08-1995
		ES 2076977 T	16-11-1995
		GR 3015698 T	31-07-1995
		HU 56486 A,B	30-09-1991
		IE 72492 B	23-04-1997
		JP 2288816 A	28-11-1990
		KR 179984 B	20-03-1999
		RU 2050846 C	27-12-1995
		US 5112884 A	12-05-1992